

· 药学基础 ·

典型喀斯特地区石裁铁皮石斛岩土植物系统的 重金属分析及评价

杜光映¹, 严福林¹, 谢仁权¹, 何卫军², 王勤¹, 曾鉴³, 魏升华^{1*}

(1. 贵州中医药大学, 贵阳 550025; 2. 贵州省地质矿产开发股份有限公司, 贵阳 550025;
3. 贵州首草健康发展有限公司, 贵州兴义 562400)

[摘要] 目的:系统评价仿野生岩缝附生栽培铁皮石斛及其根际土壤、基岩中重金属的安全性;剖析研究区碳酸盐岩-黑色石灰土-铁皮石斛系统中重金属的分布特征。方法:采集贵州喀斯特地区岩缝附生栽培2年生铁皮石斛、黑色石灰土和碳酸盐岩样品。采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定铁皮石斛中Cu、Pb、As、Cd含量,以及土壤和基岩中Cu、Pb、As、Cd、Cr含量,检测条件为等离子体功率1550W,反馈功率2W,采样深度9mm,雾化室温度2℃,分析模式全定量,双电荷<1.5%。运用原子荧光光谱法测定铁皮石斛中Hg含量,利用测汞仪测定土壤和基岩中Hg含量。使用SPSS 26.0软件对测试数据进行统计分析。结果:铁皮石斛中Cu、Pb、As、Cd和Hg含量均在安全阈值内。黑色石灰土中Pb、As、Cd、Hg、Cr含量均高于相应的中国土壤背景值($P<0.05$, $P<0.01$);黑色石灰土中Cd为轻度污染,Cr、Cu、As、Pb、Hg均为清洁水平。碳酸盐岩中Cu、As、Pb、Cd、Hg、Cr含量均显著低于黑色石灰土($P<0.01$)。黑色石灰土中重金属受母岩影响强弱顺序为Hg>Cd>Cu>As>Cr>Pb。铁皮石斛中重金属的生物富集系数按大小排序为Cu>Cd>Pb=Hg>As,但5种重金属生物富集系数均较小(均<10%)。铁皮石斛中Cu、Pb、Cd、Hg含量随根际土壤中重金属含量的增加而略微增加,而As含量则随根际土壤中As含量的增加而减少。除Cu含量在铁皮石斛中表现出差异性外,碳酸盐岩-黑色石灰土-铁皮石斛系统中Pb、As、Cd、Hg的迁聚特征表现出一致性。结论:研究区岩土植物系统中重金属分布特征呈明显的继承性。黑色石灰土中重金属较高含量、低活性、低污染风险的特征及铁皮石斛低生物富集系数是影响铁皮石斛中5种重金属在安全阈值内的主要因素。

[关键词] 铁皮石斛; 重金属; 根际土壤; 碳酸盐岩; 喀斯特地区; 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS); 原子荧光光谱法

[中图分类号] R22;R931;R28;O657;Q94 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2021)19-0141-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20211046

[网络出版地址] <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20210220.1718.003.html>

[网络出版日期] 2021-02-22 8:48

Heavy Metal Analysis and Evaluation of Geotechnical Plant System of *Dendrobii Officinalis Caulis* in Typical Karst Area

DU Guang-ying¹, YAN Fu-lin¹, XIE Ren-quan¹, HE Wei-jun², WANG Qin¹, ZENG Jian³, WEI Sheng-hua^{1*}

(1. Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Geology and Mineral Resources Development Co. Ltd., Guiyang 550025, China;

3. Guizhou Shoucao Health Development Co. Ltd., Xingyi 562400, China)

[Abstract] **Objective:** To systematically evaluate the safety of heavy metals in *Dendrobii Officinalis Caulis* and its rhizosphere soil and bedrock in epiphytic culture imitated wild rock fissure. The distribution characteristics of heavy metals in carbonate-black limestone-*Dendrobii Officinalis Caulis* system in the study area

[收稿日期] 20210107(015)

[基金项目] 国家自然科学基金地区科学基金项目(82160717);贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2020]4Y073号,黔科合重大专项字[2019]3001-1,黔科合成果[2019]4329号);贵州中医药大学博士启动基金项目(贵中医博士启动[2020]05号)

[第一作者] 杜光映,博士,讲师,从事中药材品质与地质环境研究,E-mail:544840279@qq.com

[通信作者] *魏升华,教授,从事中药资源与栽培研究,E-mail:weishenghua6512@126.com

were analyzed. **Method:** Samples of biennial *Dendrobii Officinalis Caulis*, black calcareous soil and carbonate rocks were collected from fracture-epiphytic culture in karst area of Guizhou province. The contents of Cu, Pb, As, Cd in *Dendrobii Officinalis Caulis*, and Cu, Pb, As, Cd, Cr in soil and bedrock were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The detection conditions were as follows: plasma power of 1 550 W, feedback power of 2 W, sampling depth of 9 mm, atomization chamber temperature at 2 °C, analysis mode of full quantitative, and double charge of <1.5%. Hg content in *Dendrobii Officinalis Caulis* was determined by atomic fluorescence spectrometry, and Hg content in soil and bedrock was determined by mercury analyzer. SPSS 26.0 software was used to analyze the test data. **Result:** The contents of Cu, Pb, As, Cd and Hg in *Dendrobii Officinalis Caulis* were all within the safety threshold. The contents of Pb, As, Cd, Hg and Cr in black calcareous soil were higher than the corresponding background values of Chinese soil ($P<0.05$, $P<0.01$), Cd in black calcareous soil was slightly polluted, while Cr, Cu, As, Pb and Hg were clean. The contents of Cu, As, Pb, Cd, Hg and Cr in carbonate rocks were significantly lower than those in black calcareous soil ($P<0.01$). The order of heavy metals in black calcareous soil affected by parent rock was $Hg>Cd>Cu>As>Cr>Pb$. The bioconcentration factor (BCF) of heavy metals in *Dendrobii Officinalis Caulis* was in the order of $Cu>Cd>Pb=Hg>As$, but the BCFs of these five heavy metals were all low (all <10%). The contents of Cu, Pb, Cd and Hg in *Dendrobii Officinalis Caulis* increased slightly with the increase of heavy metal content in the rhizosphere soil, while the content of As decreased with the increase of As content in the rhizosphere soil. In addition to Cu content in *Dendrobii Officinalis Caulis*, the migration characteristics of Pb, As, Cd and Hg in the system of carbonate-black limestone-*Dendrobii Officinalis Caulis* showed consistency. **Conclusion:** The distribution characteristics of heavy metals in geotechnical plant system in the study area show obvious inheritance. The characteristics of high content, low activity and low pollution risk of heavy metals in black limestone soil and low BCF are the main factors affecting the safety threshold of five heavy metals in *Dendrobii Officinalis Caulis*.

[Keywords] *Dendrobii Officinalis Caulis*; heavy metals; rhizosphere soil; carbonate rock; karst area; inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS); atomic fluorescence spectrometry

铁皮石斛具有益胃生津、滋阴清热等功效^[1-2]。近年来,随着重金属污染日益严重,中药材也深受其害^[3]。重金属含量是衡量药材质量优劣的重要指标之一^[4-5]。尤其是作为药食同源的铁皮石斛,重金属含量是影响其品质和食用安全性的重要因素^[6]。

药材种植地土壤类型对中药材重金属含量有着重要影响^[7]。目前,关于铁皮石斛中重金属的研究还不够完善,现有研究主要集中于采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对大棚和活树附生栽培铁皮石斛中Cu, Pb, As, Cd含量的测定^[8-10],以及对铁皮石斛中这4种重金属的安全性评价^[11-12],关于仿野生石栽铁皮石斛及其附生根际土壤中重金属的系统研究甚少。仅倪张林等^[13]采用ICP-MS测定了浙江乐清雁荡山石壁栽培铁皮石斛中重金属含量并做了安全性评价,但并未对其附生根际土壤做进一步分析。

由于野生铁皮石斛被长期过度采挖,野生资源几近枯竭^[14]。喀斯特地区仿野生岩缝附生栽培铁皮石斛是与野生铁皮石斛生长环境最为接近的栽

培模式,但目前关于仿野生石栽铁皮石斛重金属的系统性研究尚未见报道,无法较为全面、系统和准确地揭示仿野生环境下铁皮石斛中重金属的迁聚规律和污染风险。本研究以贵州兴义市则戎镇冷洞村种植的2 000多亩(1亩 \approx 666.66 m²)仿野生岩缝附生栽培铁皮石斛种植地为例,分析碳酸盐岩-黑色石灰土-铁皮石斛系统中重金属富集规律及影响因素,对岩土植物系统进行安全性评价,以期为铁皮石斛及其生长环境中重金属系统评价奠定基础,并为仿野生岩缝附生铁皮石斛种植适宜区的优化与布局提供参考。

1 材料

7700x ICP-MS型电感耦合等离子体质谱仪(美国Agilent公司), AutoDigiBlock S60型全自动消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司), XGY-2020A型原子荧光光谱仪(廊坊开元高技术开发公司), F732-V智能型测汞仪(上海精密仪器仪表有限公司), MS204S型1/1万电子天平(瑞士Mettler-Toledo公司), Milli-Q型超纯水机(德国Merck

Millipore公司), ZLGJ-10型台式真空冷冻干燥机(郑州科旺达生物仪器有限公司)。

多元素标准溶液(Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, U, V, Zn这27种元素混合标准溶液,质量浓度均为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,批号8500-6940)和内标溶液(Bi, Ge, In, Li^6 , Lu, Rh, Sc, Tb混合标准溶液,质量浓度均为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,批号070619)均购自美国Agilent Technologies公司, Hg单元素标准溶液(中国计量科学研究院,批号17113,质量浓度 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),硝酸、氢氟酸(苏州晶瑞化学股份有限公司,批号分别为170809636, 170807557),高氯酸(国药集团化学试剂有限公司,批号20130708)。于2020年4月初,在贵州兴义则戎镇冷洞村种植基地采集2年生(生理年龄)铁皮石斛萌条,采样不少于160根萌条,共16份样品,实验所用药材经贵州中医药大学药学院魏升华教授鉴定为兰科植物铁皮石斛 *Dendrobium officinale* 的茎;在种植基地采集根际土壤样品共16份,岩石样品共4份,经贵州省地质矿产中心实验室叶太平高级工程师鉴定,分别为岩性土黑色石灰土和沉积岩碳酸盐岩。

2 方法与结果

2.1 样品采集与前处理

以种植核心区为中心,在东、西、南、北4个方向间隔2 m以上采集铁皮石斛萌条,用剪刀采集每丛植株2根左右萌条,将所取回的10根左右萌条混合均匀作为1份样品,装入帆布取样袋中,并用手持全球定位系统(GPS)记录每份样品中心位置坐标。样品室内去除叶片,以自来水、蒸馏水各冲洗2次,茎条冻干至恒重,粉碎后过80目筛,储存待用。

岩缝附生栽培铁皮石斛生长在以碳酸盐岩为基岩的黑色石灰土基质之上,见图1。为了准确剖析根际土壤对铁皮石斛中重金属的影响,采用不锈钢土样采集器采集,每个黑色石灰土小样均对应每丛铁皮石斛生长的根际土壤,每个采样点采集的样品均为10份小样品的混合样,混合后的土壤样品装入帆布取样袋中,每份约500 g,并用手持GPS记录每份样品中心位置坐标。置室内将土样自然风干,去除苔藓、植物残体和石砾等杂质,过80目筛,用玛瑙研磨棒研磨,过200目筛,混合均匀,备用。

由于岩缝附生栽培铁皮石斛种植区出露地层为三叠系中统个旧组第四段(T_2g^d),岩性均为碳酸盐岩,用地质锤采集风化程度低的代表性碳酸盐岩基岩样品,每份岩样按长9 cm,宽6 cm,高3 cm的规



图1 石栽铁皮石斛及其生长环境

Fig. 1 Stonegrowing *Dendrobium officinale* Caulis and its growing environment

格取岩样,每份岩样约2 kg,并用手持GPS记录每份样品坐标。置室内用自来水、蒸馏水各冲洗3次,用球磨机粉碎后,过200目筛,混合均匀,供分析测试用。研究区样品采样点见图2。

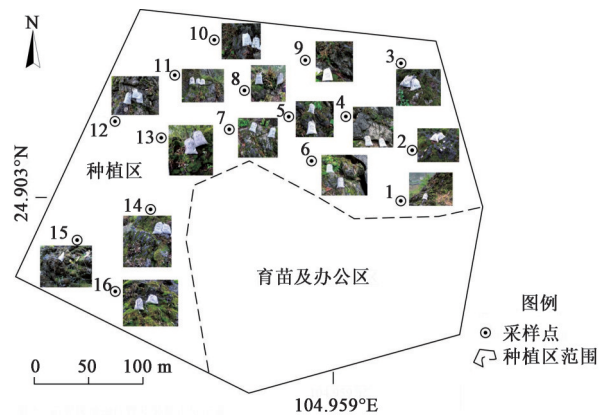


图2 研究区地理位置及采样点位示意

Fig. 2 Geographical locations and sampling sites of study area

2.2 重金属含量测定

2.2.1 样品消解

委托中国科学院地球化学研究所对16份铁皮石斛样品中Cu, Pb, As, Cd含量进行测定,并测定16份土壤和4份岩石中Cu, Pb, As, Cd, Cr的含量。铁皮石斛消解步骤为①样品准备:精密称取样品0.2 g,分别置于聚四氟乙烯消解管中,将消解管置于石墨消解孔中,随同样品进行空白试验;②加液:向消解管中加入硝酸6 mL,摇匀,拧紧管盖,置于微波消解仪中;③消解:消解仪程序升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ (升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,仪器自动控温,下同),加热回流1 h,升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,加热回流1 h,冷却至室温,打开管盖,排出红棕色气体(氮氧化物);④定容:用少量超纯水吹洗消解管内壁,用2%硝酸定容至50 mL待测。土壤消解步骤为①样品准备:精密称取样品0.2 g,分别置于聚四氟乙烯消解管中,将消解管置于石墨消解孔中,随同样品进行

空白试验;②加液:向消解管中加入硝酸6 mL,氢氟酸3 mL和高氯酸1 mL,摇匀,拧紧管盖,置于微波消解仪中;③消解:消解仪程序升温至100 °C,加热回流2 h,冷却至室温,打开管盖;④赶酸:消解仪程序升温至140 °C,赶酸至内容物呈不流动的液珠状;⑤定容:用少量超纯水吹洗消解管内壁,用2%硝酸定容至50 mL待测。岩石消解步骤为①样品准备:精密称取样品0.2 g,分别置于聚四氟乙烯消解管中,将消解管置于石墨消解孔中,随同样品进行空白试验;②加液:向消解管中加入硝酸6 mL,氢氟酸3 mL和高氯酸1 mL,摇匀,拧紧管盖,置于微波消解仪中;③消解:消解仪程序升温至100 °C,加热回流1 h,升温至165 °C,加热回流20 h,冷却至室温,打开管盖;④赶酸:消解仪程序升温至140 °C,赶酸至内容物呈不流动的液珠状;⑤定容:用少量超纯水吹洗消解管内壁,用2%硝酸定容至50 mL待测。另取铁皮石斛供试品6份、土壤6份、岩石4份,委托自然资源部贵阳矿产资源监督检测中心对Hg含量进行测定。铁皮石斛消解参照GB 5009.17—2014^[15]中的消解方法消解;土壤和岩石消解参照DZ/T 0279.17—2016^[16]中的消解方法消解。

2.2.2 标准溶液、内标溶液的制备 Cu, Pb, As, Cd, Cr含量测定时,将多元素标准液逐级稀释成0~200 ng·L⁻¹,稀释液为2%硝酸,仪器自动绘制标准工作曲线;将100 mg·L⁻¹内标溶液逐级稀释成质量浓度为20 μg·L⁻¹,稀释液为2%硝酸。Hg含量测定时,精密吸取1 g·L⁻¹ Hg单元素标准溶液1 mL,置于100 mL量瓶中,用10%硝酸定容至刻度,得质量浓度为10 mg·L⁻¹的标准溶液,后续稀释成适当质量浓度的标准溶液用于检测。

2.2.3 仪器工作参数 Cu, Pb, As, Cd, Cr的含量采用ICP-MS测定,仪器工作参数设定为等离子体功率1 550 W,反馈功率2 W,采样深度9 mm,雾化室温度2 °C, Ni采样锥、截取锥, He碰撞池技术,分析模式全定量,双电荷<1.5%。铁皮石斛中Hg含量采用原子荧光光谱法测定,仪器工作参数为光电倍增管负高压240 V,汞空心阴极灯电流30 mA,原子化器温度选择300 °C,载气流速0.5 L·min⁻¹,屏蔽气流速1 L·min⁻¹。土壤和岩石中Hg含量测定使用测汞仪,仪器工作参数为仪器自动调谐优化得到。

2.2.4 质量控制 土壤、岩石分析过程采用国家一级标准土样测控分析测试准确度,重复样监控分析测试的精密密度,样品合格率符合DZ/T 0258—2014^[17]中分析质量控制要求,分析数据质量可靠。

铁皮石斛中重金属分析准确度及精确度均参照DD2005-03^[18]执行,均符合生物样品分析质量要求。

2.3 评价标准

2.3.1 铁皮石斛中重金属评价标准及生物富集系数(BCF) 评价标准参照WM/T 2—2004(Cu, As, Pb, Cd, Hg的标准限值分别设定为20, 2.0, 5.0, 0.3, 0.2 μg·g⁻¹)^[19]及DB33/ 635.4—2007(Cu, As, Pb, Cd, Hg标准限值为20, 2.0, 3.0, 0.3, 0.2 μg·g⁻¹)^[20]。

重金属元素从根际土壤到铁皮石斛的迁移转换特征,引入BCF,其是表征矿质元素被生物浓缩或富集于体内程度的指标,可反映生态系统中生物要素和元素对生物富集作用的影响,计算公式为BCF=铁皮石斛中元素含量/根际土壤中元素含量×100%^[21]。

2.3.2 根际土壤中重金属评价标准 参照GB 15618—2018^[22]评价的土壤重金属种类为Cr, Cu, As, Pb, Cd, Hg这6种,其评价原则为当土壤中重金属含量低于风险管制值时,认为对农产品质量安全、农作物生长或土壤环境可能存在风险,采取必要措施后风险可控。黑色石灰土属中性、微碱性的岩性土(6.5<pH<7.5)^[23],故评价阈值选择参照GB 15618—2018农用地中性(6.5<pH<7.5)土壤重金属风险管制值作为单个重金属的评价标准(Cr, Cu, As, Cd, Hg, Pb的阈值分别为1 000, 100, 120, 3.0, 4.0, 700 μg·g⁻¹)^[22]。为反映单个重金属的污染程度,使用单项污染指数法,计算方法为重金属单项污染指数(P)=土壤中某种重金属的实测值/对应重金属的评价标准^[24]。由于土壤重金属污染是受多种重金属共同作用的结果,土壤重金属综合污染指数评价参照内梅罗综合污染指数法,土壤重金属综合污染分级标准见表1,按公式(1)计算^[24],式中P_综为内梅罗综合污染指数,P_i为第i项因子的单项污染指数,P_{i(max)}为第i项因子的最大污染指数。

表1 土壤中重金属污染分级标准

Table 1 Classification standard of heavy metal pollution in soil

等级	P	污染程度
I	≤0.7	清洁
II	0.7~1.0	尚清洁
III	1.0~2.0	轻污染
IV	2.0~3.0	中污染
V	>3.0	重污染

$$P_{综} = \sqrt{\frac{(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i)^2 + P_{i(max)}^2}{2}} \quad (1)$$

2.4 数据分析 采用Excel 2007进行数据整理,在SPSS 26.0软件中进行单样本 *t* 检验、两独立单样本 *t* 检验及两总体均数差的区间估计,在OriginPro 2017软件进行线性回归分析及绘图。 $P < 0.05$ 为差异具有统计学意义。

2.5 铁皮石斛的重金属含量与评价 铁皮石斛中Cu, As, Pb, Cd, Hg质量分数分别为(2.204±1.125), (0.167±0.049), (1.195±0.521), (0.105±0.028), (0.004±0.001) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。单样本 *t* 检验分析表明,Cu, Pb, As, Cd, Hg含量均显著低于WM/T 2—2004^[19]和DB33/ 635.4—2007^[20]规定的最低阈值($P < 0.01$),表明铁皮石斛中5种重金属含量均未超标,见表2。

表2 铁皮石斛中5种重金属的质量分数

Table 2 Contents of heavy metals in *Dendrobii Officinalis Caulis* $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	最小值	最大值
Cu	1.163	5.937
As	0.116	0.313
Pb	0.703	2.693
Cd	0.074	0.192
Hg	0.002	0.005

2.6 根际土壤中的重金属含量与评价 黑色石灰土中重金属质量分数及中国土壤背景值见表3。采用单样本 *t* 检验对黑色石灰土中重金属质量分数与中国土壤背景值相比较,除Cu与中国土壤背景值差异不显著外($P = 0.823$), As, Pb, Cd, Hg含量均显著高于中国土壤背景值($P < 0.01$), Cr含量明显高于中国土壤背景值($P < 0.05$),表明土壤中重金属As, Pb, Cd, Hg, Cr的含量呈较高水平。黑色石灰土中Cu, As, Pb, Cd, Hg, Cr平均变异系数(CV)分别为0.293, 0.283, 0.168, 0.202, 0.201, 0.401, 均 < 0.5 ,说明研究区土壤中重金属空间分布较为均匀。

表3 黑色石灰土中重金属质量分数及其中国土壤背景值

Table 3 Heavy metal contents in black limestone soil and its background values in Chinese soil $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

元素	质量分数($\bar{x}\pm s, n=16$)	中国土壤背景值 ¹⁾
Cu	22.983±6.739	22.6
As	39.521±11.177	11.2
Pb	136.867±22.947	26.0
Cd	5.126±1.035	0.097
Hg ²⁾	0.423±0.088	0.065
Cr	81.330±35.010	61.0

注: ¹⁾参考来源为文献[25]; ²⁾ $n=6$ (表4同)。

按2.3.2项下方法测得黑色石灰土中Cu, As, Pb, Cd, Hg, Cr的 *P* 均值分别为0.23, 0.33, 0.20, 1.71, 0.11, 0.08。说明黑色石灰土中Cu, As, Pb, Hg, Cr的 *P* 均显著低于土壤中重金属污染分级标准I级土壤上限值0.7($P < 0.01$),污染程度均为清洁水平;仅Cd的单项污染指数显著高于土壤中重金属污染分级标准III级下限值1($P < 0.01$),小于III级上限值2($P < 0.01$),污染程度为轻度污染。进一步采用单样本 *t* 检验对 $P_{\text{综}}$ 与土壤中重金属污染分级标准相比较,结果发现土壤的 $P_{\text{综}}$ (1.25)高于土壤中重金属污染分级标准III级下限值1,小于III级上限值2,表明土壤受Cd含量影响,综合污染程度属轻度污染。

2.7 母岩的重金属含量 碳酸盐岩中Cu, As, Pb, Cd, Hg, Cr质量分数分别为(0.956±0.499), (2.199±0.276), (4.005±2.250), (0.557±0.382), (0.084±0.059), (15.232±17.604) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,两独立样本 *t* 检验对比碳酸盐岩与黑色石灰土中重金属含量差异表明,碳酸盐岩中6种重金属含量均显著低于根际土壤($P < 0.01$),说明碳酸盐岩受重金属污染程度低。土壤与母岩中Cu, As, Pb, Cd, Hg, Cr含量均数差的95%置信区间估计值分别为(14.80, 29.26), (25.34, 49.31), (120.47, 145.25), (3.44, 5.69), (0.24, 0.46), (27.63, 104.57) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,差值的最大值和最小值大小顺序均为Pb>Cr>As>Cu>Cd>Hg,差值越大表明土壤中重金属来源于母岩中重金属越少。即黑色石灰土中重金属受母岩影响强弱顺序为Hg>Cd>Cu>As>Cr>Pb。母岩中Cu, As, Pb, Cd, Hg, Cr含量的CV分别为0.522, 0.126, 0.562, 0.686, 0.702, 1.156,除As含量的CV < 0.5 (低变异),母岩中Cu, Pb, Cd, Hg, Cr为高度变异(CV均 > 0.5),说明研究区As在母岩中分布均匀,而Cu, Pb, Cd, Hg, Cr分布不均匀。

2.8 铁皮石斛中重金属富集特征 铁皮石斛中Cu, As, Pb, Cd, Hg的BCF见表4。结果发现5种重金属平均富集程度表现为Cu>Cd>Pb=Hg>As;但这5种重金属的BCF均较小,不足10%。铁皮石斛中Cu, As, Pb, Cd, Hg的BCF的CV分别为0.235, 0.600, 0.444, 0.238, 0.111,其中,As元素BCF的CV > 0.5 ,而Cu, Pb, Cd, Hg元素BCF的CV均 < 0.5 ,表明铁皮石斛对As的富集离散程度高,而Cu, Pb, Cd, Hg的富集较为稳定。

2.9 土壤重金属对铁皮石斛的影响 黑色石灰土与铁皮石斛中重金属含量线性回归分析的趋势见图3。结果发现铁皮石斛中Cu, Pb, Cd, Hg的含量随土壤中这4种重金属含量的增大而略微增大,而

表4 铁皮石斛中重金属的生物富集系数

Table 4 Bioconcentration factors of heavy metals in *Dendrobii Officinalis Caulis* %

元素	BCF		
	数值($\bar{x}\pm s, n=16$)	最大值	最小值
Cu	8.5±2.0	11.7	5.4
As	0.5±0.3	1.5	0.2
Pb	0.9±0.4	1.6	0.6
Cd	2.1±0.5	2.9	1.4
Hg ²⁺	0.9±0.1	1.1	0.7

铁皮石斛中As的含量则随土壤中As含量的增大而减少。由这5种重金属含量回归分析的决定系数(R^2)可知,根际土壤中重金属含量对铁皮石斛中重金属含量的影响大小排序分别为Hg>Pb>As>Cu>Cd,但这5种重金属含量线性回归的 R^2 均<0.7,说明铁皮石斛中这5种重金属含量不仅受根际土壤中重金属含量的影响,还受土壤重金属赋存形态及有效性含量的影响。

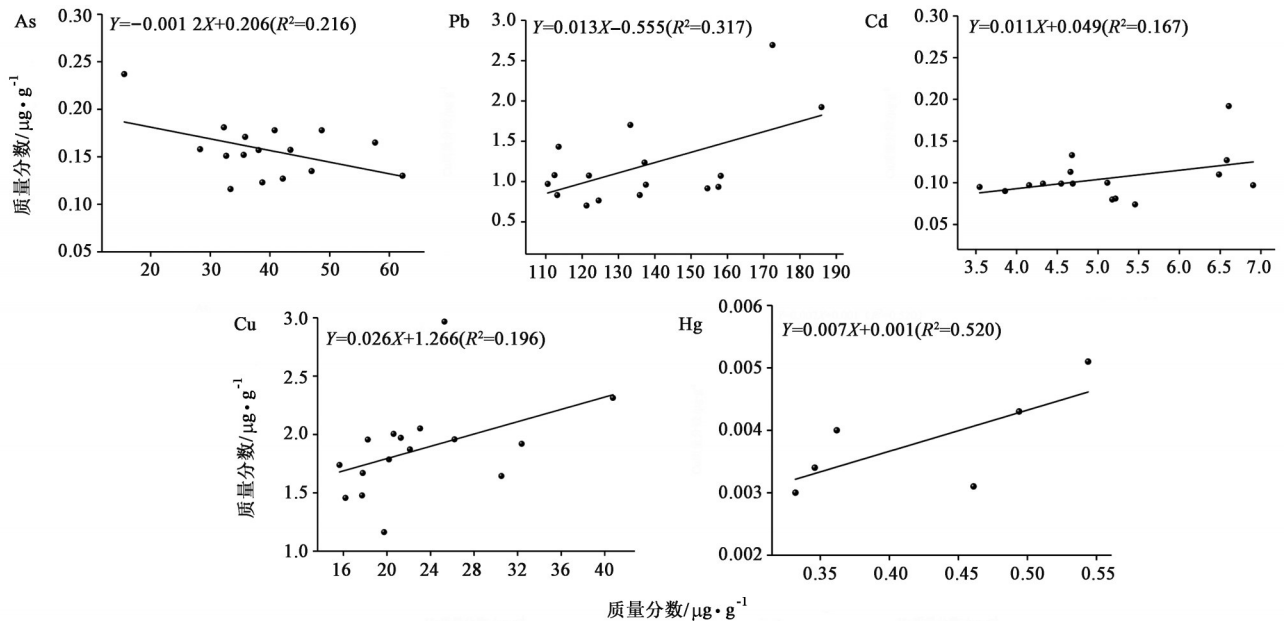
2.10 岩土植物系统重金属分布特征 岩土植物系统中5种重金属含量分布见图4。结果发现除Cu外,碳酸盐岩、黑色石灰土和铁皮石斛中重金属含量顺序表现出一致性,即Pb>As>Cd>Hg,表明碳酸盐岩-黑色石灰土-铁皮石斛系统中重金属含量具有明显的继承性;除Cu外,碳酸盐岩、黑色石灰土和铁皮石斛中Pb,As,Cd和Hg的含量均表现为黑色石

灰土>碳酸盐岩>铁皮石斛,说明这4种重金属的生物地球化学迁移特征表现为岩土植物系统在空间上的重新分配,这种再分配呈近似线性的继承特征。

3 讨论

贵州仿野生石栽铁皮石斛中Cd,Cu,As,Pb,Hg含量均无重金属污染风险,表明石栽铁皮石斛中这5种重金属对其食用安全性影响较小。铁皮石斛中Cu和Cd相对较高的富集特征与赵连华等^[3]总结的Cu和Cd为药用植物中超标率最大的2种重金属的结论相一致,说明Cu和Cd较高的富集特征在药用植物中具有普遍性。铁皮石斛中Cu的BCF最高,是因为Cu是植物生长的必须微量元素,且其在植物体内不易迁移,导致铁皮石斛生长过程中不断从土壤中摄取所需Cu元素,造成其茎部累积;虽然Cd的BCF是Pb和Hg的2.33倍,As的4.2倍,但Cd的BCF<10%,说明石栽铁皮石斛中Cd的富集能力较弱,其污染风险性较低。

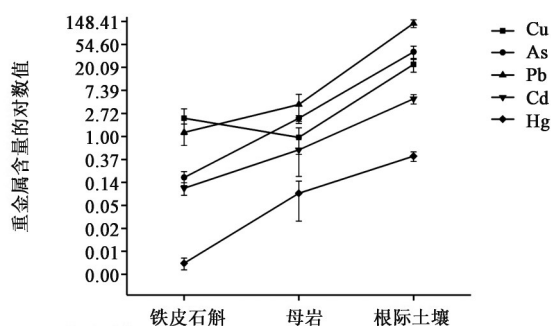
研究区土壤中As,Pb,Cd,Hg,Cr的含量高于中国土壤背景值,表明根际土壤中这5种重金属呈现高含量的特征,与马宏宏等^[26]研究的碳酸盐岩地区表层土壤重金属高背景值的特征一致。土壤中Cu,Pb,As,Cd,Hg,Cr在研究区分布均匀,主要是由于成土母岩地层单一,均为碳酸盐岩所致。土壤中Cr,Cu,As,Pb,Hg均为清洁水平,仅Cd为轻度污染。土壤综合污染水平由内梅罗指数法确定,内梅



横坐标轴、纵坐标轴分别表示黑色石灰土和铁皮石斛中相应元素的质量分数

图3 根际土壤与铁皮石斛中重金属含量的线性回归分析

Fig. 3 Relationship between heavy metal contents in rhizosphere soil and *Dendrobii Officinalis Caulis*



Hg含量测定时 $n=6$,其他元素含量测定是 $n=16$

图4 碳酸盐岩-黑色石灰土-铁皮石斛系统中重金属迁聚特征($\bar{x}\pm s$)

Fig. 4 Migration of heavy metals in carbonate rock-black limestone-Dendrobii Officinalis Caulis system ($\bar{x}\pm s$)

罗指数是一种突出最大值的计权型多因子环境质量指数,综合污染水平为轻度污染,是由于Cd的污染指数最大引起。然而,虽然土壤中Cd为轻度污染,但铁皮石斛中Cd含量并未超标,这是由于土壤中Cd含量对铁皮石斛中Cd含量回归分析的 R^2 最小,仅为0.167,表明土壤中Cd含量的变化对铁皮石斛中Cd的影响较小,这可能与土壤中有效态Cd含量低有关。碳酸盐岩母质上发育的土壤中重金属多以存在于矿物晶格的残渣态存在,而植物易吸收的有效态重金属含量极低^[26],研究区根际土壤中Cu,Pb,Cd,Hg,As含量对铁皮石斛中重金属含量回归分析的 R^2 均 <0.7 ,说明根际土壤中重金属具有低活性、低污染风险特征。回归分析表明土壤中低含量的As对铁皮石斛中As的吸收有促进作用,而土壤中高含量的As有抑制作用。说明铁皮石斛体内对As元素的吸收也存在Hormesis效应^[27],形成黑色石灰土与铁皮石斛之间调控As浓度水平的生理空。

母岩是土壤形成的物质基础,黑色石灰土作为母岩特性显著的土壤,碳酸盐岩为铁皮石斛附生的基岩,地表水对可溶性碳酸盐岩的风化作用可分解赋存于矿物晶格中的重金属,从而影响土壤中重金属含量。碳酸盐岩中重金属含量均显著低于根际土壤中重金属含量,说明研究区母岩中重金属污染程度低。

综上所述,碳酸盐岩-黑色石灰土-铁皮石斛系统中重金属呈现继承性,铁皮石斛中重金属具有低BCF的特征。石栽铁皮石斛中重金属含量受根际土壤中重金属含量、赋存形态及自身生理特性的综合影响。但本研究尚未分析根际土壤中有效态重金属对铁皮石斛中重金属富集的影响。因此,今后

在开展铁皮石斛中重金属评价工作时,有必要对附生基质中重金属赋存状态进行分析,以确定附生基质重金属污染阈值,从生长环境根源上系统、科学地评价铁皮石斛重金属食用安全性。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] 张小凤,周春花,张龙开,等. 丹霞种、云南广南种铁皮石斛中主要黄酮苷的分离鉴定[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(1):29-34.
- [2] 王雅文,梁芷韵,谢镇山,等. 铁皮石斛与霍山石斛中甘露糖、葡萄糖及柚皮素的含量比较[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(1):43-50.
- [3] 赵连华,杨银慧,胡一晨,等. 我国中药材中重金属污染现状分析及对策研究[J]. 中草药,2014,45(9):1199-1206.
- [4] 李琳莉,江帆,丁小艳,等. 黔产刺梨不同部位重金属污染与分布特征[J]. 中国实验方剂学杂志,2018,24(18):70-75.
- [5] 王家祺,郭顺星. 铁皮石斛食用安全性评价因素及风险评估研究进展[J]. 中国现代中药,2020,doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20200409002.
- [6] 诸燕,苑鹤,李国栋,等. 铁皮石斛中11种金属元素含量的研究[J]. 中国中药杂志,2011,36(3):356-360.
- [7] 李若诗,袁会琼,赵飞亚,等. 不同产地不同种类重楼药材重金属元素的含量测定及分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(15):30-36.
- [8] 赵玉洋,吕朝耕,何雅莉,等. ICP-MS法分析不同产地铁皮石斛中24种无机元素[J]. 中国现代中药,2020,doi:10.13313/j.issn.1673-4890.20200920005.
- [9] 陈美春,贾彦博,林斌,等. 不完全消解-电感耦合等离子体质谱法快速测定铁皮石斛中9种元素[J]. 中国卫生检验杂志,2018,28(17):2068-2070.
- [10] 倪张林,汤富彬,喻晴,等. 优化Rpa电压-电感耦合等离子体质谱法测定铁皮石斛中不同部位的14种金属元素[J]. 分析科学学报,2016,32(5):664-668.
- [11] 倪张林,喻晴,何玲吉,等. 大棚种植铁皮石斛的重金属含量与健康风险评估[J]. 浙江农业科学,2016,57(6):844-846.
- [12] 杜静,秦民坚,黄林芳,等. 石斛中微量元素的含量测定及其安全性评价[J]. 中国药房,2012,23(47):4477-4479.
- [13] 倪张林,袁新跃,叶彩芬,等. 不同栽培模式下铁皮石斛中重金属含量及健康风险评估[J]. 江西农业大学学报,2017,39(4):686-690.
- [14] 余文霞,雷胄熙,袁媛,等. 铁皮石斛种质资源DNA身份证的构建及遗传相似性分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2021,25(1):147-151.

- 学杂志, 2019, 25(1): 16-21.
- [15] GB 5009. 17—2014. 食品安全国家标准: 食品中总汞及有机汞的测定[S]. 北京: 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 2014.
- [16] DZ/T 0279. 17—2016. 区域地球化学样品分析方法第17部分: 汞量测定·蒸气发生-冷原子荧光光谱法[S]. 北京: 中华人民共和国国土资源部, 2016.
- [17] DZ/T 0258—2014. 多目标区域地球化学调查规范(1:250000)[S]. 北京: 中华人民共和国国土资源部, 2014.
- [18] DD2005-03. 生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)[S]. 北京: 中国地质调查局, 2005.
- [19] WM/T 2—2004. 药用植物及制剂进出口绿色行业标准[S]. 北京: 中华人民共和国商务部, 2004.
- [20] DB33/ 635. 4—2007. 无公害铁皮石斛第4部分: 安全质量要求[S]. 杭州: 浙江省质量技术监督局, 2007.
- [21] EFROYMSON R A, SAMPLE B E, GLENN I I. Uptake of inorganic chemicals from soil by plant leaves: Regressions of field data[J]. Environ Toxicol Chem, 2010, 20(11): 2561-2571.
- [22] GB 15618—2018. 土壤环境质量: 农用地土壤污染风险管控标准(试行)[S]. 北京: 生态环境部, 国家市场监督管理总局, 2018.
- [23] 张俊民, 蔡凤歧, 何同康. 中国土壤地理[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1990, 136.
- [24] 李耀磊, 徐健, 金红宇, 等. 冬虫夏草及产区土壤中5种重金属及有害元素污染评价[J]. 药物分析杂志, 2019, 39(4): 677-684.
- [25] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 12(4): 12-19.
- [26] 马宏宏, 彭敏, 刘飞, 等. 广西典型碳酸盐岩区农田土壤-作物系统重金属生物有效性及迁移富集特征[J]. 环境科学, 2020, 41(1): 450-461.
- [27] 郭兰萍, 张小波, 杨光, 等. Hormesis及其在药用植物生产中的应用[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(5): 525-529.

[责任编辑 刘德文]

· 书讯 ·

质谱技术在肿瘤分子诊断中的应用 ——评《医学分子生物学》

《医学分子生物学》(2版)张向阳著,由江苏凤凰科学技术出版社2018年出版。书中语言简明扼要,实用性强,可供医生、临床护理人员参考学习。质谱技术近几年发展很快,不仅可以定性和定量地分析小分子物质,而且可以检测多种生物分子,如蛋白质代谢产物、核酸等,使质谱技术成为医药卫生、生物化学等领域中强有力的分析工具。并为质谱成像技术在肿瘤研究中,进行病理诊断,标志物,药物等方面的应用提供参考。

《医学分子生物学》分为六大篇:第一篇,基因与基因组;全面介绍基因和基因组的概念及相关知识。第二篇,遗传信息的传递;介绍DNA的生物合成、RNA的生物合成、蛋白质的生物合成及基因表达调控,能够使学生全面理解基因信息传递和表达的基本过程及基因表达调控机制。第三篇,用的分子生物学技术详细讲解了PCR技术、杂交与芯片技术、因工程、DNA测序技术、转基因与基因打靶、SiRNA与MiRNA方面的常用技术。第四篇,基因与疾病;详细介绍了分子生物学技术在临床疾病诊断与治疗中的应用,癌基因与抑癌基因的基本概念及与肿瘤发病的关系。第五篇,细胞信号转导;介绍了受体信号转导途径及信号转导与疾病的关系。第六篇,蛋白质;介绍蛋白质的结构与功能、蛋白质的分析和鉴定。本书由第1版的14章内容扩展到20章,增加了“肿瘤相关基因”“胞信号转导”等内容,更加贴近临床。有助于提高公众对肿瘤预防重要性的认识及预防肿瘤的能力。质谱技术在诊断需求方面发挥出重要作用

质谱仪是蛋白质生物标志物检测和鉴定的首选方法,他不仅能够定性和定量地检测生物标本中蛋白质多肽,还能发现蛋白质的结合位点和蛋白翻译后修饰情况,包括磷酸化、乙酰化、甲基化、N-末端乙酰化、泛素化、糖基化和蛋白水解等,有助于更全面地了解疾病或治疗,使机体发生变化的过程。用一级质谱比较健康人与肿瘤晚期患者血浆中酶解后肽段,鉴定出641个肽段为候选差异标志物。色谱和质谱技术的联用—液相质谱和气相质谱是目前代谢组学研究常用的技术平台,结合了色谱良好的分离能力和质谱的高灵敏度及专一性。代谢产物位于生命活动下游,能直接反映组织的生化状态核酸质谱分析系统以MALDI-TOF-MS为基础,完美地整合了PCR技术的高灵敏度、芯片技术的高通量、质谱技术的高精确度以及生物信息智能分析的强大功能。医学研究逐渐从单一因素模式向多因素模式转变,组学技术也在不断地发展和应用。质谱技术因其在检测和分析方面的优势,逐渐应用到临床检验中,如建立了用于临床检验的药物浓度法及评价药物浓度参考范围,指导临床个体化治疗;开展新生儿遗传代谢病筛查,一次检测可实现多达40余种遗传性代谢病的筛查,节省检测成本,提高检测效率;还可进行微生物鉴定、维生素及类固醇激素、重金属和微量元素检测等。认为随着分析技术的不断创新、医学研究的不断深入和应用法规的不断完善,高通量质谱将为临床提供更多的服务,并从复杂的样本中发现更多与疾病相关的指标,从而促进精准医疗和个性化诊疗的发展。

《医学分子生物学》一书从临床护理的实际出发,突出“5+3”临床医学专业教材特色,体现了临床医学发展及先进应用性,强调了全套教材的整体优化,对培养专业人才起到积极作用。

(作者杨覓瑜,上海润达榕嘉生物科技有限公司,上海 200439)